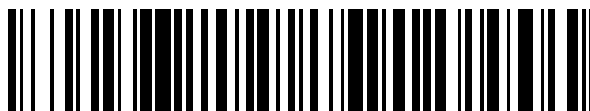


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 071**

51 Int. Cl.:

C08G 59/32 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2013** **PCT/EP2013/072285**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014** **WO14064200**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2013** **E 13792271 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017** **EP 2912091**

54 Título: **Resinas epoxi reticulables a temperatura ambiente**

30 Prioridad:

25.10.2012 FR 1260197

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.07.2017

73 Titular/es:

UNIVERSITE DE MONTPELLIER (50.0%)
163, rue Auguste Broussonet
34090 Montpellier, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)

72 Inventor/es:

LAPINTE, VINCENT;
ULLOA HABAS, AMÉLIA;
GANI, OLIVIA y
HABAS, JEAN-PIERRE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 626 071 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Resinas epoxi reticulables a temperatura ambiente

La presente invención se refiere a nuevas resinas epoxi con reactividad mejorada, al procedimiento para su formulación y producción, y a sus usos.

5 En la actualidad, las resinas epoxi se utilizan muy ampliamente tanto dentro del campo de las aplicaciones industriales como de las aplicaciones domésticas. Se las utiliza por ejemplo como adhesivos estructurales, bases de pintura de elevada resistencia mecánica o también como matrices de materiales compuestos asociados con refuerzos de naturaleza diferente (carbonada, mineral, vegetal) y de formas muy diversas (partículas, fibras largas o cortas). En su gran mayoría, estas resinas derivan de la química del petróleo. Por lo tanto, el agotamiento anunciado de dicho recurso fósil pero también los problemas sanitarios presentados por estas resinas, frecuentemente a base de bisfenol A (DGEBA) ha dado origen a investigaciones destinadas a explorar el desarrollo de formulaciones a partir de otros recursos.

10 En particular, una pista prometedora se basa en la utilización de aceites vegetales que presentan un elevado índice de insaturaciones y que pueden transformarse, mediante un simple tratamiento químico, en unidades oxirano o grupos epoxi. El aceite vegetal así funcionalizado (es decir, epoxidado) puede reaccionar seguidamente con las mismas clases de endurecedores que las resinas epoxi petroquímicas, a saber, las poliaminas, los anhídridos de ácidos, los diácidos, los mercaptanos o también los alcoholes. Pero su velocidad de reacción es innegablemente más lenta que la que se encuentra en las resinas petroquímicas (DGEBA, DGEBF o novolacas) para el mismo tipo de endurecedor.

15 Este menor valor de la reactividad es una consecuencia directa de la posición central de las agrupaciones oxirano en las cadenas grasas, que por ello tal vez no presentan la misma accesibilidad para las unidades reactivas de endurecedor que la propuesta por las resinas petroquímicas arriba mencionadas para las que los grupos epoxi están idealmente situados en la extremidad de los eslabones (macro)moleculares. En la Figura 1, se ilustra el esquema de la reacción clásica entre un aceite epoxi y una diamina. En cuanto a la Figura 2, esta describe el esquema de reacción clásico entre un aceite epoxidado y un anhídrido de ácido.

20 Además, y considerando un mismo y único endurecedor (es decir, su naturaleza y funcionalidades no alteradas), y para una relación "unidades epoxi/unidades reactivas del endurecedor" constante, la estructura alifática de los aceites vegetales epoxidados de por sí induce una disminución neta de los rendimientos mecánicos del material reticulado considerándose siempre como referencia o las matrices de origen petroquímico anteriormente mencionadas (DGEBA, DGEBF y novolacas...). En efecto, estas últimas comprenden numerosos ciclos aromáticos que permiten una rigidez mecánica y una temperatura de transición vítrea más elevadas.

25 Así, Tan S. G. et al. (*Polymer-Plastics Technology and Engineering*, (2010) 49, 1581-1590) describen una resina termoendurecible formulada mediante la reacción de un aceite de soja epoxidado con un anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA) como endurecedor y en presencia de bromuro de tetraetilamonio como catalizador. La mezcla se coloca en un molde y a continuación se la reticula a 140°C. La polimerización se completa recién al final de 3 horas.

30 Gerbase A. E. et al. (*J. Am. Oil Chem. Soc.*, (2002), 79, 797-802) informan sobre las propiedades mecánicas de las resinas epoxi a base de aceite de soja obtenidas haciendo reaccionar dicho aceite de soja con diferentes anhídridos de ácidos cíclicos en la presencia de aminas terciarias. Por lo general, se calientan las mezclas durante 14 horas a 150°C.

35 Boquillon N. et al. (*Polymer*, (2000), 41, 8603-8613) describen las propiedades de resinas epoxi obtenidas haciendo reaccionar aceite de linaza epoxidado con diferentes endurecedores de tipo anhídrido en la presencia de distintos catalizadores. El ciclo de tratamiento es de 15 horas a 150°C y seguidamente de 1 hora a 170°C. La formulación de la mezcla de aceite de linaza/anhídrido tetrahidroftálico (THPA)/2-metilimidazol permite obtener resinas que, después de su reticulación, presentan las mejores propiedades mecánicas.

40 Chrysanthos M. et al. (*Polymer*, (2011), 52, 3611-3620) describen resinas de origen biológico derivadas de éter diglicidílico de la isosorbida epoxidada de origen vegetal en reemplazo del DGEBA. El endurecedor utilizado es la isoforona diamina de origen petroquímico y el ciclo de tratamiento es de 1 hora a 80°C seguido por 2 horas a 180°C.

45 La solicitud internacional WO 2008/147473 se refiere a polímeros de origen biológico obtenidos mediante la reacción de una resina a base de éteres glicidílicos de anhidroazúcares de origen vegetal como, por ejemplo, la isosorbida, la isomannida o la isoidida con un endurecedor de origen biológico o no. Si la etapa de la reticulación se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 100°C y 150°C, dura aproximadamente 3 horas; si se la lleva a cabo a temperaturas muy elevadas, del orden de los 250°C, tarda 30 minutos. Los ensayos de reticulación a temperatura ambiente muestran que se requieren 24 horas para obtener una reticulación completa.

50 La solicitud internacional WO 2010/136725 se refiere a un procedimiento para la preparación de resinas termodurecibles epoxi formuladas a partir de compuestos fenólicos naturales epoxidados y de un endurecedor. Estos compuestos fenólicos proceden de biomasa en especial de vegetales, algas, frutos o árboles. El endurecedor es un compuesto portador de funciones aminas primarias o secundarias como, por ejemplo, compuestos cicloalifáticos, en

especial la Epamina PC 19. Estas resinas se reticulan a temperatura ambiente bajo duraciones de varias horas.

Liu et al. (*Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2006), 54, 2134- 2137), describen formulaciones epoxi realizadas mediante la mezcla de aceite de soja epoxidado y de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etantriglicidiléter (THPE-GE) con una relación másica de 1:0,33 en presencia de una poliamina, utilizando trietilentetramina (TETA) como agente de reticulación. El THPE-GE se dosifica considerando como constante la relación entre el número de agrupaciones NH y el número de funciones epoxi del único derivado lipídico, y los tiempos de reticulación a 100°C son muy prolongados (de aproximadamente 24 horas); además, sus propiedades mecánicas no son excelentes.

La solicitud GB 1 401 677 describe resinas epoxi que comprenden el producto de reacción de una mezcla que comprende un reactivo que no es de origen biológico ni polímero y portador de por lo menos 3 funciones epoxi terminales y de por lo menos un agente de reticulación de la familia de las aminas o de los anhídridos, siendo la relación entre el número de funciones reactivas del agente de reticulación y el número de funciones epoxi muy inferior a 1. El documento GB 1 401 677 también describe resinas epoxi para las que las funciones epoxi son aportadas a la vez por un reactivo de origen no biológico no polimérico y portador de por lo menos 3 funciones epoxi terminales y por un éter diglicidílico de bisfenol A. Estas resinas son reticuladas a temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

También se han descrito resinas de origen petroquímico con la capacidad de reticular a temperatura ambiente, pero los tiempos de reticulación son muy prolongados, del orden de varios días y la relación grupos anhídrido/grupos epoxi es siempre inferior a 1. Así, la patente US N.º 6 468 659 describe resinas que comprenden el producto de reacción de dos componentes aptos para ser reticulados a temperatura ambiente, siendo el primer componente un derivado portador de grupos epoxi, en especial la 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidil-anilina) y el O,N,N-triglicidil-4-aminofenol y siendo el segundo componente un anhídrido cíclico; la solicitud internacional WO 85/05215 describe resinas epoxi que comprenden en especial el producto de reacción de una mezcla que comprende una amina aromática poliglicídica que puede ser la diglicidil-anilina y un ácido anhídrido policarboxílico que puede ser el anhídrido metiltetrahidroftálico.

También se han descrito resinas de origen biológico. Así, el documento US 2 949 441 describe un procedimiento para la preparación de resina a partir de aceites vegetales epoxidados; dicho procedimiento comprende la reacción de estos compuestos con por lo menos 0,8 equivalentes de un anhídrido policarboxílico en presencia de menos del 10% de aminas, definiéndose un equivalente como la cantidad necesaria para proporcionar un grupo anhídrido por grupo epoxi. Debido a la degradación de la reactividad y de los rendimientos mecánicos, vinculada a la débil reactividad de los sistemas portadores de funciones epoxi "internas" en comparación con la de los prepolímeros epoxi petroquímicos portadoras de funciones reactivas terminales, es necesario utilizar, para mejorar la reactividad de los derivados lipídicos, aminas terciarias como catalizadores en presencia de un endurecedor de tipo anhídrido. Sin embargo, en estas condiciones, las reacciones se aceleran efectivamente, pero las temperaturas de reticulación siguen siendo muy superiores la temperatura ambiente ($T > 100^{\circ}\text{C}$).

El documento US 6 468 659 describe resinas que comprenden el producto de reacción de por lo menos dos componentes susceptibles de ser reticulados a temperatura ambiente, siendo el primer componente un derivado portador de grupos epoxi y el segundo componente un derivado un anhídrido cíclico. No hay ningún derivado lipídico presente en el marco de las diferentes formulaciones propuestas. Estas resinas serían capaces de endurecerse a la temperatura ambiente a lo largo de varios días a algunas semanas, pero en ningún ejemplo se muestran resultados de este tipo.

El documento WO 85/05215 describe resinas epoxi que comprenden el producto de reacción de una mezcla que comprende un reactivo de origen no biológico, no polimérico y portador de por lo menos 3 funciones epoxi terminales y de por lo menos un agente de reticulación, siendo la relación entre el número de funciones reactivas del agente de reticulación y el número de funciones epoxi inferior a 1. No hay ningún derivado lipídico presente dentro del marco de las formulaciones propuestas. Estas resinas son reticulables a temperatura ambiente sin que se precise la duración necesaria para la reticulación.

El documento GB 1401677 describe resinas epoxi que comprenden el producto de reacción de una mezcla que comprende un reactivo de origen no biológico, no polimérico y portador de por lo menos 3 funciones epoxi terminales y de por lo menos un agente de reticulación de la familia de las aminas o de los anhídridos, siendo la relación entre el número de funciones reactivas del agente de reticulación y el número de funciones epoxi muy inferior a 1 o estequiométrico. Estas resinas se reticulan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Sin embargo, no se hace ninguna mención acerca de un aceite epoxidado ni de un derivado lipídico epoxidado.

El documento US2949441 describe un procedimiento para la preparación de resinas a partir de compuestos portadores de la función epoxi en especial de los aceites vegetales epoxidados, comprendiendo dicho procedimiento la reacción de estos compuestos con por lo menos 0,8 equivalentes de un anhídrido policarboxílico en presencia de menos del 10% de aminas, siendo por definición un equivalente la cantidad necesaria para proveer un grupo anhídrido por grupo epoxi. No se describe ninguna mezcla ternaria, y esta solicitud demuestra únicamente la plusvalía aportada por las aminas terciarias utilizadas como catalizador en la reticulación de mezclas formadas por aceites vegetales epoxidados con endurecedores de tipo anhídrido.

El documento GB1122082 describe composiciones que contienen éteres poliglicidílicos y el procedimiento para su

preparación, que comprende la reacción de aceite de ricino con una epihaloclorhidrina en proporciones particulares, en presencia de un catalizador, seguido por una etapa de dehalogenización. No se hace referencia a un reactivo de origen no biológico portador de por lo menos tres funciones epoxi.

5 Por otra parte, es necesario presentar mejoras en cuanto a tiempos y temperaturas de reticulación de las resinas epoxi a base de aceites vegetales.

Por lo tanto, la finalidad de la presente invención es la de proponer una gran gama de resinas a base de aceites naturales y que presenten una actividad muy elevada y que, por lo tanto, sean capaces de reticular a temperatura ambiente y durante tiempos de polimerización cortos, ofreciéndose al mismo tiempo una elevación de sus propiedades mecánicas.

10 Otro objetivo de la presente invención es el de poder controlar la reticulación de estas resinas en términos de tiempos y de temperaturas.

Un objetivo adicional es el de poder ajustar las propiedades finales de estas resinas en vistas a una aplicación prevista.

Se logran estos objetivos gracias a la presente invención que proporciona resinas provenientes de aceites naturales formulados en presencia de un correactivo de origen no biológico.

15 Durante el desarrollo de sus investigaciones, los inventores han demostrado que sería necesario compensar los defectos inherentes a los aceites epoxidados mediante la adición de correactivos epoxi de origen petroquímico que presenten las siguientes características:

- una disposición de los sitios epoxi más favorable para la reacción con las unidades del endurecedor;

20 - una funcionalidad superior o igual a 3 en especial por intermedio de una estructura ramificada para producir la red tridimensional más rápidamente (tiempo de gelificación más corto);

- pequeñas ramas moleculares portadoras de las unidades oxirano que implicarán una reducción del tamaño medio de la malla de la red molecular con respecto a la mezcla binaria "aceite-endurecedor" y, por lo tanto, un incremento de los rendimientos (mayor rigidez mecánica, Tg más elevada);

- en caso de ser posible, un núcleo central rígido de tipo aromático o cíclico para reforzar el punto precedente.

25 Por otra parte, durante el desarrollo de estos trabajos, los inventores utilizaron moléculas epoxidadas de origen petroquímico capaces de presentar unidades oxirano muy accesibles en la extremidad de segmentos moleculares de poco tamaño. Estas moléculas no presentan ningún motivo de repetición por lo que no pueden calificarse como oligómeros y menos todavía como polímeros. Se basan en una estructura que comprende por lo menos tres ramas de tamaño reducido, siendo cada una de ellas portadora de una terminación oxirano fácilmente accesible a las unidades reactivas del endurecedor.

30 La adición de estas pequeñas moléculas epoxi ramificadas muy reactivas a la formulación oleaginoso, formada por la mezcla de uno o varios aceites epoxidados con uno o varios endurecedores, reduce el tiempo de gelificación de dicha mezcla, al mismo tiempo que se aumenta la temperatura de transición vítrea (Tg) del material final. En este caso, dichas pequeñas moléculas epoxi ramificadas reciben la denominación de "correactivos". La amplitud de estas dos últimas evoluciones está directamente vinculada a la naturaleza misma del correactivo, a su funcionalidad, pero también a su proporción en la mezcla reactiva.

35 Los inventores han también demostrado que estas moléculas epoxi solas pueden reaccionar directamente con uno o varios endurecedores en ausencia de aceite epoxidado para obtener un material final que presenta propiedades interesantes.

40 Por lo tanto, la presente invención tiene por objeto resinas epoxi que comprenden el producto de reacción de una mezcla que comprende:

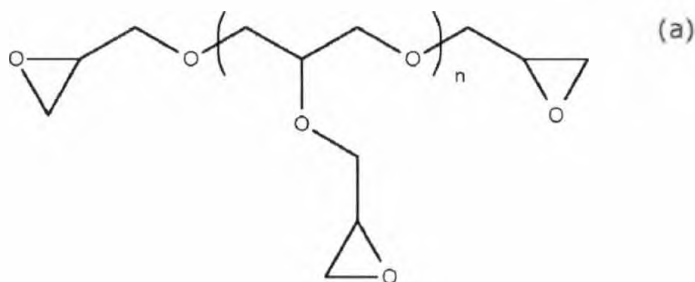
- por lo menos un reactivo de origen no biológico, no polimérico y portador de por lo menos 3 funciones epoxi terminales (CR_x),

- por lo menos un derivado lipídico epoxi de origen biológico, y

45 - por lo menos un agente de reticulación,

manteniéndose constante la relación entre el número de funciones reactivas del agente de reticulación y el número de funciones epoxi independientemente de la constitución de la mezcla, con la condición de que:

- CR_x no sea un compuesto que tenga la fórmula (a) siguiente:



en la que n es un número entero comprendido entre 1 y 20.

La mezcla que reacciona con el agente de reticulación puede comprender únicamente uno o varios reactivos de origen no biológico, no polímeros, y portadores de por lo menos 3 funciones epoxi terminales, (CR_x), sea, de acuerdo con la invención, por lo menos un reactivo de origen no biológico, no polimérico y portador de por lo menos 3 funciones epoxi terminales (CR_x) y uno o varios derivados lipídicos epoxi de origen biológico. La mezcla no puede jamás contener únicamente derivados lipídicos epoxi de origen biológico como fuente de funciones epoxi. En todos los casos, manteniéndose constante la relación entre el número de funciones reactivas del agente de reticulación y el número de funciones epoxi, tanto si las funciones epoxi sean aportadas únicamente por uno o varios reactivos de origen no biológico, no polímeros, (CR_x) o por una mezcla de uno o varios reactivos de origen no biológico, no polímeros, (CR_x) y de derivados lipídicos epoxi de origen biológico.

En las resinas de acuerdo con la invención, el por lo menos un reactivo de origen no biológico, no polimérico y portador de por lo menos 3 funciones epoxi terminales (CR_x) se utiliza como complemento o sustitución de las agrupaciones epoxi del derivado lipídico epoxi. Cuando se utiliza como complemento o como sustitución de las agrupaciones epoxi del derivado lipídico epoxi, en este caso, se habla de "correactivo".

Se designa "Q" a la relación entre

el número de agrupaciones reactivas del agente de reticulación en la mezcla

el número de agrupaciones epoxi en la mezcla,

estando llevadas dichas agrupaciones epoxi por el o los derivados lipídicos y el por lo menos un reactivo de origen no biológico, no polimérico (CR_x) o únicamente por el reactivo de origen no biológico, no polimérico (CR_x), cuando se lo utiliza solo.

En el sentido de la presente invención, la expresión "agente de reticulación" o "endurecedor" se refiere a un compuesto que reacciona con las funciones epoxi de manera de permitir la creación de una red polimérica tridimensional. En este caso, se habla de "reticulación".

En el sentido de la presente invención, la expresión "resinas epóxidas" o "resinas epoxidadas" o "resinas epoxi" se refiere al producto de reacción de un compuesto epoxi con un agente de reticulación. Algunas resinas epoxi son ejemplos de resinas de termoendurecibles.

De acuerdo con la invención, la expresión "compuesto epoxi" se refiere a un compuesto en el que se han introducido varias agrupaciones epoxi. Un compuesto epoxi también puede recibir la denominación de "epóxido" u "oxiránico" o también de "epoxi".

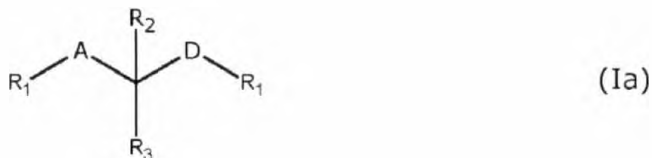
Las expresiones "función epoxi" o "agrupación epoxi" o "función oxirano" o "grupo oxirano" se refieren a una función cíclica de tres eslabones que tienen dos átomos de carbono y un átomo de oxígeno.

En el sentido de la presente invención, la expresión "grupos químicos reactivos del agente de reticulación" se refiere a cualquier agrupación o función química capaz de reaccionar mediante el establecimiento de enlaces covalentes con las agrupaciones epoxi de los derivados lipídicos o del reactivo de origen no biológico, no polimérico (CR_x).

En el sentido de la presente invención, se entiende por reactivo de origen no biológico un reactivo no proveniente de la biomasa.

En una realización ventajosa de la invención, el por lo menos un CR_x responde:

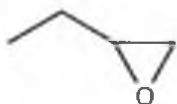
a. a la fórmula (Ia),



en la que

- A y D representan cada uno de ellos independientemente entre sí:

- 5
- un radical $-(C_nH_{2n})-$, en el que n se halla comprendido entre 1 y 5, en especial un radical $-CH_2-$ o
 - un radical arileno, en especial un radical fenileno $-(C_6H_4)-$, o
 - un grupo $-(CH_2)_lO-(CH_2)_m-[CH(CH_3)]_p-OR$, en donde l y m, idénticos o diferentes, son números enteros comprendidos entre 1 y 5, que por lo tanto pueden ser iguales, independientemente entre sí, a 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, p es un número entero comprendido entre 0 y 1, y R es un grupo



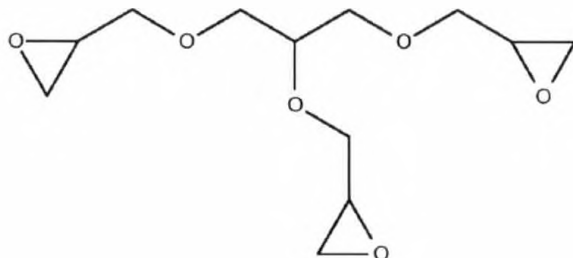
10

- R_1 representa un grupo $-OR$, en donde R es como se definió en lo que precede

- R_2 y R_3 representan cada uno de ellos independientemente del otro,

- 15
- sea un átomo de hidrógeno,
 - sea un grupo alquilo (C_1-C_5) lineal o ramificado,
 - sea un grupo $-OR$, donde R es como se definió en lo que precede,
 - sea un grupo $-CH_2OR$, donde R es como se definió en lo que precede,
 - sea un grupo $-C_6H_4OR$, en donde R es como se definió en lo que precede,
 - sea un grupo $-O-(CH_2)_r-[CH(CH_3)]_s-OR$ lineal o ramificado, donde r es un número entero entre 1 y 5, que por lo tanto puede ser igual a 1, 2, 3, 4 ó 5 y s es un número entero comprendido entre 0 y 1 y R es como se definió en lo que precede,
- 20

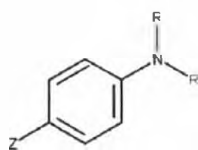
con la condición de que el compuesto de la fórmula



esté excluido,

o

25 b. a la fórmula (Ib)



(Ib)

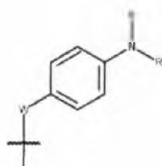
en la que

- Z representa

- sea un grupo OR, en donde R es como se definió en lo que precede,

5

- sea un grupo



en donde W se selecciona del grupo que comprende átomos de oxígeno y de azufre y los radicales $-(C_nH_{2n})-$ lineales o ramificados, donde n se halla comprendido entre 1 y 5, y que por lo tanto puede ser igual a 1, 2, 3, 4 ó 5 y $-SO_2-$ y R es tal como se definió en lo que precede.

10 En el sentido de la presente invención, se entiende por radical $-(C_nH_{2n})-$ un grupo bivalente derivado de una cadena carbonada que comprende de 1 a 5 átomos de carbono. Como ejemplos pueden mencionarse los grupos $-CH_2-$ (radical metileno), $-CH_2CH_2-$ (radical etileno), $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$ (radical propileno), $-CH_2CH_2C(CH_3)_2-$ (radical isopropileno), $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ (radical butileno), $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ (radical dimetilpropileno) y $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ (radical pentileno).

15 En el sentido de la presente invención, entre los grupos $-(CH_2)_lO-(CH_2)_m-[CH(CH_3)]_p-OR$, en los que l y m, idénticos o diferentes, son números enteros comprendidos entre 1 y 5, que por lo tanto pueden ser iguales, independientemente el uno del otro, a 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, p es un número entero comprendido entre 0 y 1, y R es como se definió en lo que precede, puede mencionarse los grupos $-CH_2-O-CH_2-CH(CH_3)-OR$ o también $-CH_2-OR$.

20 En el sentido de la presente invención entre los grupos $-O-(CH_2)_r-[CH(CH_3)]_s-OR$ en los que r es un número entero comprendido entre 1 y 5, que por lo tanto puede ser igual a 1, 2, 3, 4 ó 5 y s es un número entero comprendido entre 0 y 1 y R es como se definió en lo que precede, pueden mencionarse los grupos $-O-CH_2-OR$, $-O-(CH_2)_2-OR$, $-O-(CH_2)_3-OR$, $-O-(CH_2)_4-OR$, $-O-(CH_2)_5-OR$, $-O-CH(CH_3)-OR$, $-O-CH_2-CH(CH_3)-OR$.

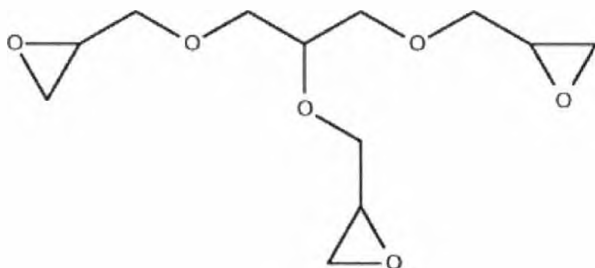
Por grupo arileno se entiende un grupo divalente derivado de un grupo arilo que comprende de 6 a 10 átomos de carbono. A título de ejemplo pueden mencionarse los radicales $-C_6H_4-$ (radical fenileno) y $-C_{10}H_8-$ (radical naftileno).

25 En una realización ventajosa de la invención, el por lo menos un CR_x responde la fórmula (Ia), en la que:

- A y D representan, cada uno de ellos, un grupo $-CH_2-$, R_2 representa un átomo de hidrógeno, o un grupo $-CH_2OR$, $-C_6H_4OR$, donde R es como se definió en lo que precede, y

- R_3 represente un grupo metilo, etilo, $-CH_2OR$ u $-O-CH_2-CH(CH_3)-OR$, en donde R es como se definió en lo que precede,

30 con la condición de que el compuesto de fórmula



esté excluido.

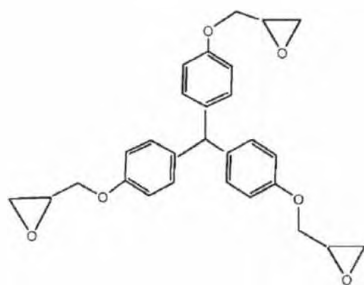
En otra realización ventajosa de la invención, el por lo menos un CR_x responde a la fórmula (Ia), en la que:

- A y D representan, cada uno de ellos, un grupo $-(C_6H_4)-$,

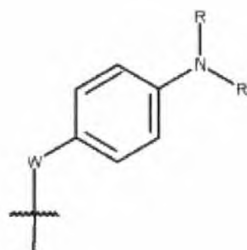
- R_2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y

5 - R_3 representa un grupo $-C_6H_4OR$, en donde R es como se definió en lo que precede.

A título de ejemplo especial de CR_x de la fórmula (Ia), puede mencionarse el compuesto de fórmula (CR3)



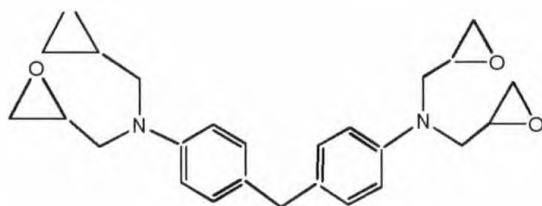
En otra realización ventajosa de la invención, el por lo menos un CR_x responde a la fórmula (Ib), en la que Z representa sea un grupo OR, en donde R es como se definió en lo que precede, sea un grupo



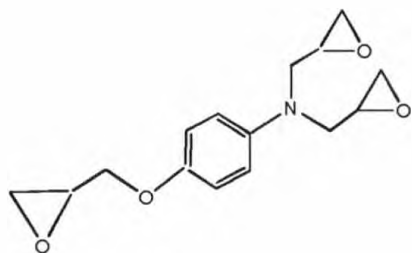
10

en el que W es el radical $-CH_2-$.

En especial, como ejemplo puede mencionarse el compuesto de fórmula (CR1)



el compuesto de fórmula CR2



15

Estas moléculas (CR_x) se consideren reactivas por cuanto se basan en el mismo mecanismo de reacción frente a las unidades reactivas del endurecedor que el descrito en el origen para las únicas unidades epoxi llevadas por las cadenas grasas. En otras palabras, no deben confundirse con un simple catalizador aun si solamente existe una única red macromolecular. En presencia de una cadena grasa, la estructura inicial ramificada de las moléculas de correctivo contribuyen, ellas también, al rápido crecimiento tridimensional del polímero de la red. En este caso, se

20

habla de un correactivo. El tamaño reducido de cada rama es, como complemento esencial de una rótula central aromática, el garante de una malla media de red más rígida. Este último punto es el factor de origen del aumento de la temperatura de transición vítreas del material reticulado y más globalmente del acrecentamiento de sus propiedades mecánicas. Estos reactivos permiten la presentación de una gran gama de resinas epoxi a base de aceite vegetal y capaces de reticular a temperatura ambiente en tiempos de polimerización cortos, ofreciendo al mismo tiempo un acrecentamiento de sus propiedades mecánicas.

En una realización ventajosa de la invención, el uno o varios derivados lipídicos epoxi de origen biológico son:

- o bien extractos de un aceite vegetal natural, en especial aceite de vernola, en la que se hallan presentes en forma epoxidada,

- o bien se obtienen por epoxidación de lípidos extraídos de aceites vegetales naturales elegidos en el grupo que comprende aceite de lino, de alcanfor, de girasol, de colza, de soja, de oliva, de pepitas de uva, de madera de tung, de algodón, de maíz, de nuez, de nuez de coco, de palma, de ricino, de nuez de cajú y de man  y las mezclas de estos o extractos de aceites animales.

En efecto, un aceite vegetal puede definirse como un producto estadístico compuesto principalmente de triglicéridos pero también en menor medida de diglicéridos y monoglicéridos. La estructura de las unidades de triglicéridos puede resumirse en el injerto de tres ésteres de ácidos grasos en una unidad de glicerol. Se consideran como cadenas grasas insaturadas aquellas que son portadoras de dobles enlaces carbono-carbono (C=C). La presencia de las insaturaciones en las cadenas grasas es particularmente interesante por cuanto estas últimas se pueden transformar en unidades de oxirano mediante la utilización de perácidos o de peróxido de hidrógeno. Esta etapa también lleva la denominación de epoxidación. En la Tabla 1, se han reunido algunos ejemplos de cadenas grasas insaturadas.

Tabla 1

�cido graso	Fórmula química
�cido palmitoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
�cido oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
�cido linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
�cido linolénico	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
�cido eleoste�rico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
�cido ricinoleico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

De acuerdo con la invención, el por lo menos un agente de reticulación se selecciona:

a. en el grupo que comprende compuestos portadores de funciones a inas, en donde cuando dichos compuestos son portadores de funciones a inas primarias están seleccionados del grupo que comprende las diaminas, las poliaminas y sus mezclas; o

b. en el grupo de los anhídridos de ácidos, o

c. en el grupo de los diácidos y de los poliácidos, o

d. en el grupo de los alcoholes, fenoles incluidos, o

e. en el grupo los polimercaptanos, o

f. en el grupo que comprende las mezclas de por lo menos dos agentes seleccionados entre los mencionados en a) a e).

Entre los endurecedores o agentes de reticulación de tipo a ina pueden mencionarse:

- las diaminas alifáticas de forma genérica $\text{H}_2\text{N}-\text{Ra}-\text{NH}_2$, en donde Ra es una cadena alifática, de origen no biológico, tal como la etilendiamina, la hexametilendiamina, la bis(3-aminopropil)amina y la 1,10-decandiamina o de origen biológico tal como la 1,4-butandiamina, la 1,5-pentandiamina, la 1,12-dodecandiamina y la 1,18-octadecandiamina.

- las diaminas cicloalifáticas de forma genérica $\text{H}_2\text{N}-\text{Rb}-\text{NH}_2$, en donde Rb se basa en una unidad cíclica alifática tal como la isofo ona diamina (IPDA).

- las diaminas alifáticas de forma genérica $H_2N-Rc-NH_2$ en donde Rc se halla en la base formada por un ciclo aromático tal como la fenilendiamina en sus formas orto, meta, para, la xilendiamina en sus formas orto, meta, para, el 2,5-diaminotolueno, el 4,4'-diaminobisfenilo y el 4,4'-diaminodifenilmetano.

5 - las poliaminas como la dietilentriamina, la trietilentetramina, la tetraetilenpentamina, la poli(oxipropilen)triamina o también polieteraminas.

Como ejemplos de anhídridos de ácidos pueden mencionarse las siguientes moléculas: anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metil-endo-metilentetrahidroftálico.

10 Como ejemplos de diácidos pueden mencionarse las siguientes moléculas: ácido heptanodioico $HOOC-(CH_2)_5-COOH$; ácido ftálico; ácido isoftálico; ácido fumárico, ácido maleico, ácido tereftálico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido hexahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido metiltetrahidroftálico y ácido piromelítico.

15 Como ejemplos de polimercaptanos o de politioles pueden mencionarse las siguientes moléculas:
 1,2,5-trimercapto-4-tiapentano, 3,3-dimercaptometil-1,5-dimercapto-2,4-ditiapentano,
 3-mercaptometil-1,5-dimercapto-2,4-ditiapentano, 3-mercaptometiltio-1,7-dimercapto-2,6-ditiaheptano, 1,2,7-
 15 trimercapto-4,6-ditiaheptano, 3,6-dimercaptometil-1,9-dimercapto-2,5,8-tritianonano,
 1,2,9-trimercapto-4,6,8-tritianonano, 3,7-dimercaptometil-1,9-dimercapto-2,5,8-tritianonano,
 4,6-dimercaptometil-1,9-dimercapto-2,5,8-tritianonano, 3-mercaptometil-1,6-dimercapto-2,5-ditiahexano,
 3-mercaptometiltio-1,5-dimercapto-2-tiapentano, 1,1,2,2-tetraquis(mercaptometiltio)etano,
 1,1,3,3-tetraquismercaptometiltio)propano, 1,4,8,11-tetramercapto-2,6,10-tritiaundecano,
 20 1,4,9,12-tetramercapto-2,6,7,11-tetratiadodecano, 2,3-ditia-1,4-butanoditiol, 2,3,5,6-tetratia-1,7-heptanoditiol,
 2,3,5,6,8,9-hexatia-1,10-decanoditiol.

En otra realización particular de la invención, cuando el por lo menos un agente de reticulación es un compuesto portador de agrupaciones N-H, pertenecientes a funciones aminas primarias secundarias, la relación Q_{NH} :

$$Q_{NH} = \frac{\text{número de agrupaciones N-H}}{\text{...}}$$

25 (número de agrupaciones epoxi en la mezcla llevados por el o los derivados lipídicos y el por lo menos un reactivo de origen no biológico, no polimérico o por el reactivo de origen no biológico, no polimérico, cuando se lo utiliza sólo,

30 es ventajosamente tal que a cada grupo epoxi le corresponde 1 agrupación N-H. Esto equivale a decir que la relación entre el número de agrupaciones N-H y el número de agrupaciones epoxi es igual a la unidad.

En otra realización particular de la invención, cuando el por lo menos un agente de reticulación es un compuesto portador de agrupaciones anhídrido de ácido, la relación $Q_{anhidrido}$

$$Q_{anhidrido} = \frac{\text{número de agrupaciones anhídrido de ácido}}{\text{...}}$$

35 número de agrupaciones epoxi llevados sea por el o los derivados lipídicos y el por lo menos un reactivo de origen no biológico, no polimérico o por el reactivo de origen no biológico, no polimérico cuando se lo utiliza sólo

40 es ventajosamente tal que a cada agrupación epoxi le corresponde 1 agrupación anhídrido de ácido. Esto equivale a decir que la relación entre el número de agrupaciones de anhídrido de ácido y el número de agrupaciones epoxi es igual a la unidad.

La relación Q_{SH} para los agentes de reticulación portadores de agrupaciones SH o la relación $Q_{diácido}$ para los agentes de reticulación de la familia de los diácidos se calculan de la misma manera.

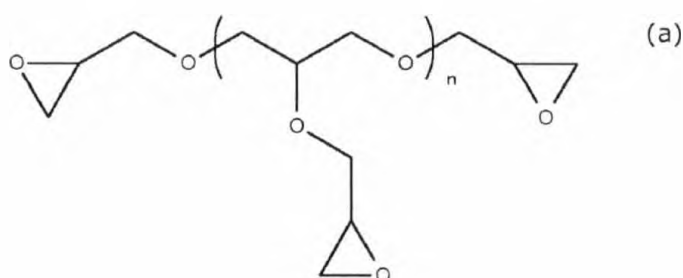
45 En el caso en que la relación Q_{NH} , $Q_{anhidrido}$, Q_{SH} o $Q_{diácido}$ es diferente de 1, la reacción entre el compuesto epoxi y el agente de reticulación sigue siendo posible. El experto podrá definir la estequiometría óptima para obtener un material capaz de satisfacer las exigencias técnicas de la utilización prevista.

50 El o los derivados lipídicos epoxi representan del 0 al 99 %, de manera ventajosa de acuerdo con la invención de 1 al 99 % en términos del número de funciones epoxi, de los derivados portadores de la función epoxi y el o los CR_x , del 100 al 1 %, de manera ventajosa de acuerdo con la invención del 99 al 1 % en términos del número de funciones epoxi, de los derivados portadores de la función epoxi. Por lo tanto, en una mezcla 80-20, el 80 % de las funciones epoxi son aportadas por uno o varios derivados lipídicos y el 20 % por uno o varios CR_x ; en una mezcla 50-50, el 50 % de las funciones epoxi es aportado por uno o varios derivados lipídicos y 50 % por uno o varios CR_x ; en una mezcla 20-80, el 20 % de las funciones epoxi es aportado por uno o varios derivados lipídicos y el 80 % por uno o varios CR_x .

Las resinas de acuerdo con la invención pueden además contener aditivos usuales en el campo como, por ejemplo, diluyentes, solventes, pigmentos, cargas, plastificantes, antioxidantes, estabilizantes. Estos aditivos pueden ser de origen biológico o no.

Un procedimiento para la formulación de resinas epoxi comprende el mezclado:

- 5 - de por lo menos un derivado portador de función epoxi seleccionado del grupo constituido por los reactivos de origen no biológico, no polímeros,
- y portadores de por lo menos 3 funciones epoxi terminales (CR_x) y los derivados lipídicos epoxi de origen biológico, y
- de por lo menos un agente de reticulación,
- 10 manteniéndose constante la relación entre el número de funciones reactivas del agente de reticulación y el número de funciones epoxi independientemente de la constitución de la mezcla, con la condición de que:
- dicho reactivo no de origen biológico, no polímero, no sea un compuesto que tenga la fórmula (a) siguiente:

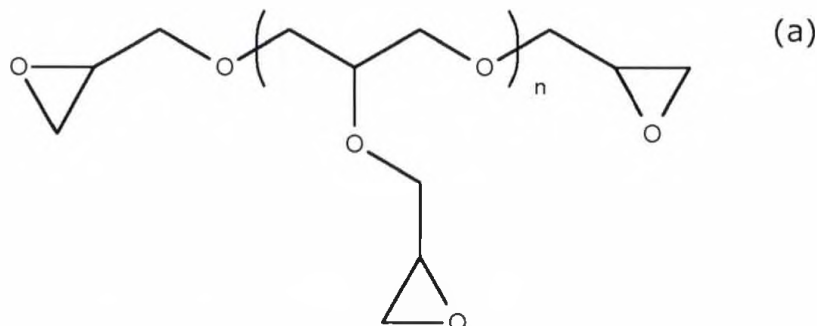


en la que n es un número entero comprendido entre 1 y 20 y que

- por lo menos un reactivo que no es de origen biológico, no polímero, se encuentre siempre presente en la mezcla.
- 15 La presente invención tiene igualmente por objeto un procedimiento para la formulación de resinas epoxi que comprende el mezclado:
- de por lo menos un reactivo de origen no biológico, no polimérico, y portador de por lo menos 3 funciones epoxi terminales (CR_x),
- de por lo menos un derivado lipídico epoxi de origen biológico, y
- 20 - de por lo menos un agente de reticulación,

manteniéndose constante la relación entre el número de funciones reactivas del agente de reticulación y el número de funciones epoxi independientemente de la constitución de la mezcla, con la condición de que:

dicho reactivo no de origen biológico, no polímero, no sea un compuesto que tenga la fórmula (a) siguiente:



- 25 - en la que n es un número entero comprendido entre 1 y 20.

En una realización ventajosa de la invención, el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a. mezclar uno o varios derivados lipídicos epoxi de origen biológico,
- b. añadir el por lo menos un CR_x , seguidamente proceder a una agitación para obtener una mezcla epoxi homogénea,

c. añadir el agente de reticulación a dicha mezcla y seguidamente proceder a una nueva agitación,

d. dejar seguidamente que reaccione la resina.

La agitación de las etapas b) y c) puede llevarse a cabo mediante cualquier técnica conocida por la persona experta, en especial mediante agitación mecánica. La duración de la agitación de la etapa b) es del orden de 1 a 5 minutos y puede ser fácilmente determinada por la persona experta. La duración de la agitación en la etapa c) es del orden de un minuto.

La etapa d) se lleva a cabo en las condiciones de tiempo y temperatura determinadas en base a la conducta previa de experiencias clásicamente orientadas a la optimización de la reticulación de un polímero termoendurecible (mediciones calorimétricas diferenciales o DSC, reometría en régimen permanente u oscilatorio, técnicas dieléctricas, etc.).

El agente de reticulación y el CR_x pueden estar en forma sólida o líquida. Cuando el agente de reticulación y/o el CR_x se encuentran en forma sólida, es preferible precalentar por separado cada constituyente de la formulación a una temperatura que permita la fusión de todos los compuestos. Esta precaución asegura la homogeneidad de la mezcla futura. Una vez lograda esa temperatura, puede añadirse el CR_x al aceite, seguido por el agente de reticulación, respetándose las etapas b) a d) arriba descritas.

Mediante el procedimiento de la invención, las ganancias en términos de temperatura y/o de tiempo necesarias para la operación de la reticulación son muy importantes con respecto a los procedimientos habitualmente utilizados. Así, es posible endurecer la resina en menos de 10 minutos a 80°C, de manera ventajosa, en menos de 5 minutos.

En otra realización de la invención, también es posible implementar el procedimiento en presencia de un catalizador si esto resulta ser necesario. En este caso, los catalizadores son los habitualmente utilizados con las formulaciones epoxi tales como, por ejemplo, las aminas terciarias, los imidazoles, etc.

Las resinas de acuerdo con la invención, producidas mediante el mezclado de uno o más aceites epoxidados con un endurecedor y el o los reactivos (CR_x), presentan una reactividad netamente muy acrecentada. Además, el material obtenido después de la reticulación está dotado de propiedades termomecánicas netamente mejoradas.

Cuando se trabaja con aceites vegetales epoxidados, es importante aclarar que la adición del reactivo CR_x a la formulación original se lleva a cabo manteniendo constante la relación entre el número de los grupos epoxi y el número de las unidades reactivas del endurecedor (anhídrido, diácido, poliamina, etc.) entre la formulación binaria (aceite/endurecedor) y la formulación ternaria (aceite/endurecedor + CR_x). CR_x se considera en tal caso como un correactivo. Las moléculas del correactivo tienen la capacidad de reaccionar rápidamente con el mismo endurecedor que el que permite la reticulación del aceite vegetal epoxidado. Al estar dosificado este último de manera poder consumir el conjunto de las funciones epoxi del aceite y del correactivo, la red macromolecular es continua. Debido al tamaño reducido del correactivo, la malla media de esta red es más pequeña que la característica de la red obtenida por la única reacción del aceite vegetal epoxidado con el endurecedor. Las propiedades termomecánicas son en tal caso mejores con el correactivo (rigidez mecánica y T_g acrecentada). De hecho, el incremento de reactividad y de los rendimientos térmicos y mecánicos depende de la naturaleza intrínseca del correactivo y de su dosificación relativa en la formulación general.

Las resinas epoxi de acuerdo con la invención pueden utilizarse en piezas compuestas para la construcción mecánica o para construir edificios y en las piezas estructurales para la construcción, los transportes, la industria aeroespacial, la industria náutica, los entretenimientos y los deportes, en particular para aplicaciones en las que se utilizan piezas estructurales expuestas a la fatiga o piezas sometidas a variaciones térmicas.

También pueden utilizarse como adhesivos, preferiblemente como adhesivos estructurales o como recubrimientos de superficies.

La invención se ilustra mediante las Figuras 1 a 7 y mediante los siguientes ejemplos 1 a 5.

La Figura 1 ilustra la reacción de reticulación de un aceite epoxidado con una diamina tal como se conoce en el estado anterior de la técnica. B1 es un esqueleto central de naturaleza alifática o aromática.

La Figura 2 describe un esquema de reacción clásico entre un aceite epoxidado y un anhídrido de ácido tal como se conoce del estado anterior de la técnica. B2 representa un bloque químico de naturaleza alifática o aromática soporte de la función anhídrida.

La Figura 3 ilustra el estudio cinético viscosimétrico de una formulación binaria formada por un reactivo de fórmula 1b, la 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilalanina) denominada CR1 con el anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA) de acuerdo con el Ejemplo 1. La relación entre el número de agrupaciones anhídrido de ácido y el número de agrupaciones epoxi es igual a 1.

La Figura 4 ilustra el efecto producido por la adición de -4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilalanina) designada como CR1 – sobre el tiempo de gelificación de la formulación a base de aceite de linaza epoxidado (ELO) y de isoforona diamina

(IPDA). De esta manera, se han representado tres cinéticas viscosimétricas registradas a 140°C. La primera (Δ) es característica de una mezcla que comprende 1 mol de aceite de linaza epoxidado para 1,5 moles de isoforona diamina (ELO-IPDA). La segunda (*) es característica de una mezcla de acuerdo con la invención que comprende una mezcla de aceite de linaza epoxidado y CR1 en una relación 80/20 (80% del número de agrupaciones epoxi es proporcionado por el aceite y 20% por el CR1) con isoforona diamina (IPDA), manteniéndose igualmente al caso precedente la relación del número de agrupaciones N-H y el número de función epoxi (es decir, igual a 1). La última curva viscosimétrica final ($\diamond$) es específica de una mezcla de acuerdo con la invención que comprende una mezcla de aceite de linaza epoxidado y de CR1 en una proporción 50/50 (50% del número de agrupaciones epoxi es proporcionado por el aceite ELO y 50% por el CR1) con isoforona diamina (IPDA), manteniéndose igualmente al caso precedente la relación entre el número de agrupaciones N-H y el número de función epoxi (es decir, igual a 1).

La Figura 5 ilustra el comportamiento termomecánico de mezclas de acuerdo con la invención. El endurecedor es la isoforona diamina (IPDA). Las curvas representan la evolución de los componentes viscoelásticos de diversas formulaciones de acuerdo con la invención. El componente G' lleva la denominación de "módulo de conservación" que traduce la energía almacenada y seguidamente restituida por el material e ilustra su rigidez mecánica. El componente G'' significa el "módulo de pérdida" característico de la energía mecánica disipada debido a los movimientos moleculares que ocurren en el seno del material. La relajación principal del polímero, asociada con la manifestación reológica de la transición vítrea de la red macromolecular, se detecta por la inflexión de la curva G' (= fuerte disminución de la rigidez mecánica). Este fenómeno está acompañado por la formación de un pico principal en la curva G'' . Su valor máximo permite estimar la T_d del material, es decir, su temperatura de transición vítrea como en el sentido reológico. Una sola se eleva debido a la mezcla que demuestra la existencia de una única red macromolecular; (100:0) representa una mezcla del estado de la técnica en la que todos los grupos epoxi son aportados por el ELO. En otras palabras, la mezcla no contiene CR1; (80:20) representa una mezcla de acuerdo con la invención, en la que las agrupaciones epoxi se proporcionan en el 80% de total por el ELO, el 20% restante los suministra CR1; (50:50) representa una mezcla en la que las agrupaciones epoxi se proporcionan en la misma proporción por el ELO y por CR1; (20:80) representa una mezcla en la que las agrupaciones epoxi se proporcionan en el 20% del número total por el ELO, los 80% residuales los suministra CR1; (0:100) representa una mezcla en la que las agrupaciones epoxi se proporcionan al 100% por el CR1.

La Figura 6 ilustra el comportamiento termomecánico de mezclas de acuerdo con la invención. El endurecedor es la isoforona diamina (IPDA) y el reactivo es un reactivo de fórmula 1b, la N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina (también llamada CR2). (100:0) representa una mezcla de acuerdo con el estado de la técnica en la que todas las agrupaciones epoxi las aporta el ELO. Esta mezcla no contiene CR2; (80:20) representa una mezcla en la que las agrupaciones epoxi se proporcionan en un 80% del número total por el ELO, el 20% restante los suministra el CR2; (0:100) representa una mezcla en la que las agrupaciones epoxi se proporcionan en un 100% por el CR2. En otras palabras, esta última mezcla no contiene aceite de linaza epoxidado.

La Figura 7 muestra el comportamiento termomecánico de mezclas de acuerdo con la invención. El endurecedor es la isoforona diamina (IPDA) y el reactivo es otro reactivo de la fórmula, el éter trifenilolmetantriglicídico (designado mediante el CR3). (100:0) representa una mezcla del estado de la técnica en la que la totalidad de las agrupaciones epoxi es proporcionada por el ELO. Esta mezcla no contiene CR3; (80:20) representa una mezcla en la que las agrupaciones epoxi se proporcionan en el 80% de total por el ELO, el 20% restante lo suministra CR3; (0:100) representa una mezcla en la que los grupos epoxi los proporciona el CR3 al 100%.

La Figura 8 ilustra el tiempo de gelificación de diversas formulaciones de acuerdo con la invención. El endurecedor usado es el anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA); (100:0) representa una mezcla de acuerdo con el estado de la técnica en la que todos los grupos epoxi son proporcionados por el ELO; (80:20) representa una mezcla en la que las agrupaciones epoxi se proporcionan a 80% del número total por el ELO, el 20% restante los suministra CR2; (50:50) representa una mezcla en la que las agrupaciones epoxi se proporcionan en la misma proporción por el ELO y por el CR2; (0:100) representa una mezcla en la que las agrupaciones epoxi se proporcionan al 100% por el CR2.

Ejemplo 1: Formulación de la mezcla de la 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilnilina) con el anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA) y resina obtenida

1.1. Preparación de la mezcla

a. El MTHPA y la 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilnilina) (o CR1) son líquidos a temperatura ambiente. Por lo tanto, no es necesario ningún calentamiento preliminar de ambos materiales antes de la operación de mezclado propiamente dicha.

b. El MTHPA se añade entonces a la 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilnilina) para formar la mezcla CR1-MTHPA definida de manera ventajosa por una relación molar de 1:4. En este caso preciso, el número de funciones epoxi sobre el número de agrupaciones anhídrido es entonces igual a 1.

c. Se disuelve un catalizador, 2-metilimidazol, en etanol de manera de producir una solución concentrada con el 33% en masa. Esta solución se añade seguidamente la mezcla CR1-MTHPA. La cantidad de solución catalítica añadida representa el 3% de la masa de la mezcla CR1-MTHPA.

d. Esta mezcla se somete seguidamente agitación durante un minuto para asegurar su homogeneidad.

e. Se reticulación se lleva a cabo a partir de los 25°C.

1.2. Medición del tiempo de gelificación

5 La reacción de reticulación de una formulación termoendurecible consiste en producir una red macromolecular tridimensional a partir de la asociación de las unidades reactivas. En escala macroscópica, esta transformación puede ser seguida por la técnica de la viscosimetría en régimen permanente. El experimento implica registrar la evolución de la viscosidad de la mezcla a una temperatura constante (la elegida para la reticulación) por medio de un reómetro de rotación equipado por ejemplo con una geometría "de placas paralelas". El punto de gelificación asociado con la formación crítica de la red macromolecular se define seguidamente por el tiempo en que diverge la viscosidad de la mezcla. De manera práctica, este tiempo se registra tomando el punto de intersección de la asíntota a la curva de la viscosidad en la región de divergencia con el eje del tiempo.

1.3. Resultados

Se presentan en la Figura 3.

15 La Figura 3 muestra que la viscosidad de la formulación CR1-MTHPA evoluciona muy claramente con el tiempo y aun diverge durante un período cercano a los 1.000 minutos. Esta evolución demuestra que la 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilililina) -o CR1- es capaz de reaccionar directamente con anhídrido MTHPA. Por lo tanto, cuando se lo añade a las mezclas binarias de "aceite vegetal/endurecedor", el CR1 actúa como un epóxido correactivo. No se debe confundir con un simple catalizador o cebador ya que participa en la formación de la red macromolecular, por el hecho de reaccionar por su cuenta directamente con las unidades de endurecedor.

20 Ejemplo 2: Formulación producida por la mezcla de aceite de linaza epoxidada, de 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilililina) (=CR1) y de isoforona diamina (IPDA) : influencia del contenido de CR1 sobre el tiempo de gelificación de la formulación reactiva y sobre la respuesta termomecánica del material reticulado.

2.1. Preparación de la formulación

25 a. Se prepara la mezcla binaria de ELO-IPDA vertiendo a temperatura ambiente una diamina líquida en aceite. En este ejemplo, la estequiometría molar de la mezcla de ELO-IPDA es de 1:1,5 o sea una relación (N-H/epoxi) = 1.

b. Para obtener una formulación ternaria ELO-CR1-IPDA, el aceite de ELO y el CR1 se mezclan inicialmente a temperatura ambiente. La agitación se lleva a cabo durante 5 minutos. A continuación, el endurecedor IPDA se incorpora a su vez en esta mezcla. Se continúa con el mezclado durante aproximadamente dos minutos manteniéndose la temperatura a temperatura ambiente.

30 c. Se calcula la estequiometría de la mezcla ELO-CR1-IPDA de manera de conferir al medio una relación entre el número de agrupaciones epoxi y el número de agrupaciones amina igual a la elegida en el caso de la mezcla binaria ELO-IPDA.

35 d. Se proponen cuatro formulaciones como ejemplo pero todas presentan una relación (NH/epoxi) igual a 1. La indicada con el código 100:0 corresponde a una formulación binaria, en donde el 100% de las agrupaciones epoxi son aportadas por el aceite ELO; por lo tanto, no hay CR1. La composición de masa de esta formulación es del 79,2% de ELO y del 20,8% de IPDA. La segunda mezcla es ternaria y se define por el código 80:20 para el que el 80% de los grupos epoxi es aportado por el aceite y el 20%, por el CR1. La composición de masa de esta formulación es del 67,1% de ELO, 10,9% de CR1 y 22,0% de IPDA. La formulación 50:50 representa a su vez una mezcla ternaria en la que el 50% de las agrupaciones epoxi son llevadas por el aceite ELO y el 50% por el CR1. La composición de masa de esta formulación es de 46,0% de ELO, 29,9% de CR1 y 24,1% de IPDA. La última formación es binaria y está definida por el Código 0:100. Esto significa una mezcla en la que el 100% de los grupos epoxi es aportado por el CR1; por lo tanto, no hay aceite ELO. La composición de masa de esta formulación es del 0% de ELO, 71,3% de CR1 y 28,7% de IPDA.

e. Cada formulación se pone a reticular a 140°C durante 24 horas.

2.2. Resultados

45 La influencia de la composición de la mezcla sobre el tiempo de gelificación de la formulación se describe en la Figura 4. La estructura química de la CR1 ha sido señalada en la misma Figura.

Se comprueba que la sustitución de unidades lipídicas epoxi por unidad epoxi de CR1 permite una reducción muy importante del tiempo de gelificación. En efecto, este último desde:

- 147 min para una mezcla del 100% de ELO-0% de CR1-IPDA,
- 50 • 11 min para una mezcla del 80% de ELO-20% de CR1-IPDA,

- 4 min para una mezcla del 50% de ELO-50% de CR1-IPDA.

Por lo tanto, la utilización de CR1 acarrea una reducción muy importante del tiempo de gelificación de la formulación y permite subsanar, por consiguiente, la baja reactividad de los aceites epoxidados.

5 Los efectos de la composición de la mezcla en el comportamiento termomecánico del material final después de la reticulación se describen en la Figura 5.

10 El aumento de la proporción de CR1 en la formulación ELO-CR1-IPDA ocasiona un aumento del rendimiento termomecánico del material después de la reticulación. Esta evolución se pone en evidencia mediante el aumento de la temperatura de transición vítrea del producto final. Es inducida por el tamaño más pequeño de los segmentos moleculares de CR1 que origina un aumento en la rigidez del polímero de la red. Se observa al mismo tiempo una reducción del tamaño y de la masa M_c promedio de la malla de la red. Este evolución se traduce en el aumento del valor del módulo G' en la región gomosa por cuanto $G' = f(1/M_c)$.

Ejemplo 3: Formación producida por la mezcla de aceite de linaza epoxidada, de N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina (=CR2), y de isoforona diamina: influencia del contenido de CR2 sobre el comportamiento termomecánico del material final.

15 3.1. Preparación de la formulación

a. Su modo es similar al descrito en el Ejemplo 2: la mezcla binaria ELO-IPDA se prepara vertiendo a temperatura ambiente una diamina líquida en aceite. En este Ejemplo, la estequiometría molar de la mezcla de ELO-IPDA es de 1:1,5 o sea una relación (N-H/epoxi) = 1.

20 b. La preparación de las formulaciones ternarias ELO-CR2-IPDA requiere mezclar primero el aceite ELO y el CR2 a temperatura ambiente. El mezclado se lleva a cabo durante 5 minutos. A continuación, el endurecedor IPDA se incorpora a su vez en esta mezcla y se continúa con la agitación durante casi dos minutos a temperatura ambiente.

c. La estequiometría de la mezcla de ELO-CR2-IPDA se calcula de modo de conferir al medio una relación entre el número de agrupaciones epoxi y el número de agrupaciones amina igual a la seleccionada en el caso de la mezcla binaria ELO-IPDA

25 d. Por lo tanto, se proponen tres formulaciones para ilustrar este Ejemplo 3. Todas presentan una relación (N-H/epoxi) igual a 1. Dos son binarias. La primera indicada con código 100:0 corresponde a una formulación en la que el 100% de los grupos epoxi ha sido aportado por el aceite ELO: no hay CR2. Su composición en masa es del 79,2% de ELO y 20,8% de IPDA. La segunda mezcla binaria, que se define por el código 0:100, designa una mezcla en la que el 100% de los grupos epoxi ha sido proporcionado por CR2. La composición de masa de esta formulación es del 0% de ELO, 68,4% de CR2 y 31,6% de IPDA. La tercera formulación es ternaria y está definida por el código 80:20. Corresponde a una mezcla en la que el 80% de las agrupaciones epoxi es llevado por el aceite y el 20% por CR2. Su composición en masa es del 68,0% de ELO, 9,7% de CR2 y 22,3% de IPDA.

e. Cada formulación se pone a reticular a 140°C durante 24 horas.

3.2. Resultados

35 La influencia del contenido de CR2 sobre los rendimientos termomecánicos del material después de la reticulación se describe en la Figura 6.

40 Las tendencias identificadas previamente con el CR1 se encuentran de nuevo con el otro correactivo CR2. En particular, el aumento de la proporción de correactivo en la formulación ELO-CR2-IPDA conlleva un aumento de la temperatura de transición vítrea del material después de la reticulación. El aumento del valor del módulo $G' = f(1/M_c)$ en la zona gomosa se traduce nuevamente en una reducción del tamaño y de la masa M_c promedio de la malla de la red.

Ejemplo 4: Formulación producida por la mezcla de aceite de linaza epoxidada, de trifenilolmetantriglicidiléter (= correactivo CR3), y de isoforona diamina: evolución de los rendimientos termomecánicos del material final con el contenido de CR3.

45 4.1. Preparación de la formulación

a. La mezcla binaria de ELO-IPDA se prepara vertiendo una diamina líquida a temperatura ambiente en el aceite. La estequiometría molar de la mezcla de ELO-IPDA es de 1:1,5 o sea una relación (N-H/epoxi) = 1.

50 b. La preparación de las formulaciones ternarias ELO-CR3-IPDA requiere el premezclado del aceite ELO y del CR3 a 60°C. Esta última temperatura es necesaria para inducir la fusión de CR3 sólido a temperatura ambiente. La agitación se lleva a cabo durante 5 minutos. A continuación, el endurecedor IPDA se incorpora a su vez en esta mezcla para producir la formulación ternaria. Se continúa con la agitación durante un minuto a 60°C.

c. La estequiometría de la mezcla de ELO-CR3-IPDA se calcula de modo de conferir al medio una relación entre el número de agrupaciones epoxi y el número de agrupaciones amina igual a la seleccionada en el caso de la mezcla binaria ELO-IPDA. En otras palabras, todas las formulaciones presentan una relación (N-H/epoxi) igual a 1.

- 5 d. De esta manera, se proponen tres formulaciones para ilustrar este Ejemplo 4. Dos son binarias. La primera designado bajo el código 100:0 corresponde a una formulación en la que el 100% de los grupos epoxi es aportado por el aceite ELO. Su composición en masa es del 79,2% de ELO y del 20,8% de IPDA. La segunda mezcla binaria, que se define por el código 0:100, se refiere a una mezcla en la que el 100% de los grupos epoxi es aportado por CR3. La composición de masa de esta formulación es de 0% de ELO, 78,3% de CR3 y 21,7% de IPDA. La formulación final se define por el código 80:20. Corresponde a una mezcla ternaria en la que el 80% de los grupos epoxi es aportado por aceite y 20% por CR3. Su composición en masa es de 63,9% de ELO, 15,1% de CR3 y 21% de IPDA.

e. Cada formulación es puesta a reticular a 140°C durante 24 horas.

4.2. Resultados

Los efectos producidos por el aumento en el contenido de CR3 en el rendimiento termomecánico del material después de reticulación se ilustran en la Figura 7.

- 15 Como en los dos casos anteriores, el incremento en la proporción de CR3 en la formulación ELO-CR3-IPDA conlleva un aumento de la temperatura de transición vítrea del material después de reticulación. Pero en el presente caso, la evolución es aún más directa. El módulo de meseta gomosa también aumenta lo que indica una reducción del tamaño y de la masa M_c promedio de la malla de la red polimérica.

20 Ejemplo 5: Formulación producida por la mezcla de aceite de linaza epoxidada (ELO), de N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina (= CR2) y del anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA) en presencia de 2-metilimidazol (2MI) como catalizador: influencia sobre el tiempo de gelificación de la formulación reactiva y evolución de los rendimientos termomecánicos del material final con el contenido de CR2.

5.1. Preparación de la formulación ternaria ELO-MTHPA-2MI

- 25 a. Se prepara la mezcla ternaria ELO-MTHPA-2MI vertiendo a temperatura ambiente anhídrido en el aceite. La estequiometría molar de la mezcla de ELO-MTHPA es de 1: 6 o sea una relación (epoxi/anhídrido) = 6.

b. A continuación, se añade el catalizador 2-metilimidazol (2MI) en solución etanólica (concentración = 33% en masa) a la mezcla anterior. La cantidad de solución etanólica añadida representa un pequeño porcentaje de la masa de mezcla de ELO- MTHPA (de manera ventajosa aproximadamente un 3%).

c. El conjunto es sometido a temperatura ambiente durante 2 minutos.

- 30 d. Las proporciones de masa de ELO, MTHPA y 2MI son respectivamente del orden del 53,4%, 43,7% y 2,9%. Lleva la indicación de código 100:0 para ilustrar la ausencia de CR2.

e. La reticulación de la formulación se lleva a cabo a 140°C durante 24 horas.

5.2. Preparación de la formulación ternaria CR2-MTHPA-2MI

- 35 a. Se prepara la mezcla ternaria CR2-MTHPA-2MI vertiendo a temperatura ambiente el anhídrido en CR2. La relación estequiométrica de la mezcla CR2-MTHPA es de 1:3 o sea una relación (epoxi/anhídrido) = 3.

b. A continuación se añade el catalizador 2-metilimidazol (2MI) en solución etanólica (concentración en masa = 33%) a la masa precedente. La cantidad de solución etanólica añadida representa algunos por cientos de la masa de la mezcla CR2-MTHPA (de manera ventajosa cerca del 3%).

c. El conjunto es sometido a agitación a temperatura ambiente durante 2 minutos.

- 40 d. Las proporciones de más de CR2, MTHPA y 2MI son respectivamente del orden del 39,4%, 56,8% y 3,8%. Lleva la indicación de código 0:100 para ilustrar la ausencia de aceite epoxidado.

e. La reticulación de la formulación se lleva a cabo a 140°C durante 24 horas.

5.3. Preparación de la formulación cuaternaria ELO-CR2-MTHPA-2MI

a. Se vierte CR2 en el aceite a temperatura ambiente.

- 45 b. Se somete la mezcla a agitación durante 2 minutos a temperatura ambiente.

c. El anhídrido líquido y el catalizador en solución etanólica (33% m/m) se añaden a continuación a la mezcla anterior. El anhídrido se dosifica con el fin de proporcionar una relación "grupos anhídrido de ácido/grupos epoxi" igual a 1. La cantidad de solución catalítica representa de manera ventajosa el 3% de la masa de la mezcla de CR2-ELO-MTHPA.

d. Esta mezcla ELO-CR2-MTHPA-2MI se somete seguidamente a agitación durante 3 minutos a temperatura ambiente.

- 5 e. Se prepararon dos formulaciones de esta categoría para ilustrar el Ejemplo 6. La designada bajo el código de 80:20 corresponde a una mezcla cuaternaria en la que el 80% de los grupos epoxi es llevado por el aceite y 20% por CR2. Su composición en masa es del 44,8% de ELO, 6,4% de CR2, y 45,8% de MTHPA 3,1% de 2MI. La indicada bajo el código 50:50 es una mezcla cuaternaria en la que el 50% de los grupos epoxi es llevado por el aceite y el 50% por CR2. Su composición en masa es del 30,2% de ELO, 17,2% de CR2, 49,4 % de MTHPA y 3,3% de 2MI

f. La reticulación de cada una de estas formulaciones se llevó a cabo a 140°C durante 24 horas.

5.4. Resultados

- 10 Se los presenta en la Figura 8. La estructura química de CR2 se consigna en la misma figura.

Esta última demuestra el interés de añadir CR2 a la formulación originalmente basada en la mezcla de aceite de linaza epoxidado ELO, de MTHPA y de catalizador 2-metil-imidazol. De hecho, a 80°C, el tiempo de gelificación de la formulación ELO-MTHPA-2MI (100:0) es de aproximadamente 180 minutos. Sin embargo, la adición de CR2 permite reducir significativamente este tiempo crítico.

- 15 • Por lo tanto, para la formulación en la que el 80% de los grupos epoxi es llevado por el aceite de ELO y el 20% por CR2, el tiempo de gelificación es de 60 minutos.
- En la formulación 50: 50 en la que los grupos epoxi están distribuidos equitativamente entre el aceite ELO y CR2, el tiempo de gelificación se reduce aún, ya que es de tan solo 30 minutos.
- 20 • Finalmente, el análisis viscosimétrico de la formulación CR2-MTHPA (0-100) demuestra que la N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina -o CR2- es capaz de reaccionar sola con el anhídrido MTHPA. El tiempo de gelificación de la formulación a 80°C es entonces de 20 minutos.

Estos datos muestran que el CR2 no es un simple catalizador: participa directamente en la formación de la red macromolecular al reaccionar de por sí con las unidades de endurecedor de tipo anhídrido.

- 25 El conjunto de estos resultados muestra que los reactivos de las fórmulas (Ia) y (Ib) no son meros catalizadores sino que intervienen directamente en la formación de la red macromolecular por el hecho de reaccionar por derecho propio con las unidades de endurecedor utilizado.

REIVINDICACIONES

1. Resinas epoxi que comprenden el producto de reacción de una mezcla que comprende:

- por lo menos

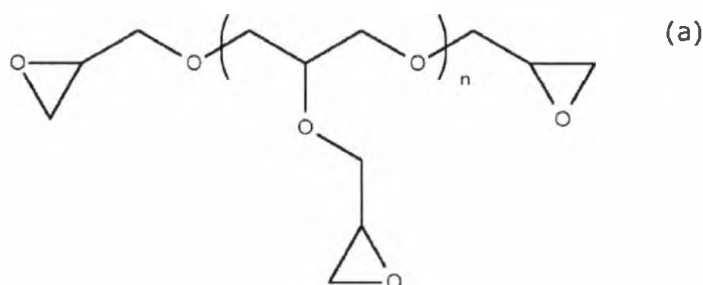
- un reactivo de origen no biológico no polimérico y portador de por lo menos 3 funciones epoxi terminales

- por lo menos un derivado lipídico epoxi de origen biológico y

- por lo menos un agente de reticulación,

manteniéndose constante la relación entre el número de funciones reactivas del agente de reticulación y el número de funciones epoxi independientemente de la constitución de la mezcla, con la condición de que:

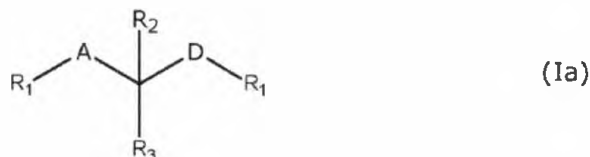
- CR_x no sea un compuesto que tenga la fórmula (a) siguiente:



en la que n es un número entero comprendido entre 1 y 20.

2. Resinas epoxi según la reivindicación 1, caracterizadas por que el por lo menos un correctivo responde

a. a la fórmula (Ia),



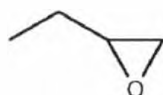
en la que

- A y D representan cada uno de ellos, independientemente entre sí

- un radical $-(C_nH_{2n})-$, en el que n se halla comprendido entre 1 y 5, en especial un radical $-CH_2-$ o

- un radical arileno, en especial un radical fenileno $[-C_6H_4-]$, o

- un grupo $-(CH_2)_l-O-(CH_2)_m-[CH(CH_3)]_p-OR$, en donde l y m, idénticos o diferentes, son números enteros comprendidos entre 1 y 5, que, por lo tanto, pueden ser iguales, independientemente entre sí, a 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, p es un número entero comprendido entre 0 y 1, R es un grupo



- R₁ representa un grupo -OR, en donde R es como se definió en lo que precede

- R₂ y R₃ representan cada uno de ellos, independientemente entre sí,

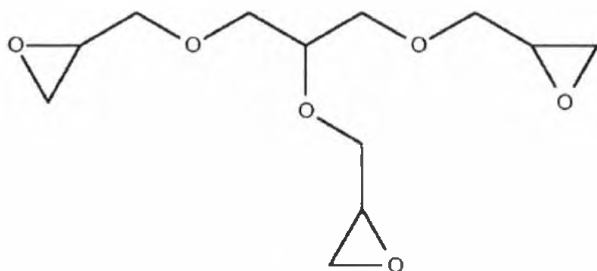
- sea un átomo de hidrógeno,

- sea un grupo alquilo (C₁-C₅) lineal o ramificado,

- sea un grupo -OR, en donde R es como se definió en lo que precede,

- sea un grupo $-O-(CH_2)_r-[CH(CH_3)]_s-OR$, en donde r es un número entero comprendido entre 1 y 5, ventajosamente igual a 1, 2, 3, 4 ó 5 y s es un número entero comprendido entre 0 y 1 y R es como se definió en lo que precede.

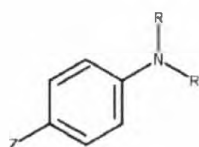
con la condición de que el compuesto de la fórmula



esté excluido.

0

b. a la fórmula (Ib)

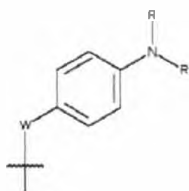


(Ib)

en la que

- Z representa

- sea un grupo OR, en donde R es como se definió en lo que precede,
- sea un grupo



en donde W se selecciona del grupo que comprende los átomos de oxígeno y de azufre y los radicales $-(C_nH_{2n})$ - lineales o ramificados, en el que n se halla comprendido entre 1 y 5 y $-SO_2-$ y R es como se definió en lo que precede.

3. Resinas epoxi según la reivindicación 2, caracterizadas por que el por lo menos CR_x responde a la fórmula (Ia) en la que:

- A y D representan cada uno un grupo $-CH_2-$,

- R₂ representa sea un átomo de hidrógeno, sea un grupo -CH₂OR, sea un grupo -C₆H₄OR, en donde R es como se definió en lo que precede, R₃ representa un grupo metilo, etilo, -CH₂OR u -O-CH₂-CH(CH₃)-OR, en donde R es como se definió en lo que precede.

4. Resinas epoxi según la reivindicación 2, caracterizadas por que el por lo menos un CRx responde a la fórmula (Ia), en la que:

- A y D representan cada uno un grupo $-(C_6H_4)-$.

- R₂ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y

- R₃ representa un grupo -C₆H₄OR, en donde R es como se definió en lo que precede.

5. Resinas epoxi según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por que el uno o varios derivados lipídicos epoxi de origen biológico se extraen de un aceite vegetal natural, en especial aceite de vernola, en la que se hallan presentes en forma epoxidada.

5 6. Resinas epoxi según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por que el o los derivados lipídicos epoxi se obtienen por epoxidación de lípidos extraídos de aceites vegetales naturales seleccionados del grupo que comprende aceite de lino, de alcanfor, de girasol, de colza, de soja, de oliva, de pepitas de uva, de madera de tung, de algodón, de maíz, de nuez, de nuez de coco, de palma, de ricino, de nuez de cajú y de maní y la mezcla de estos o de extractos de aceites animales.

10 7. Resinas epoxi según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por que el por lo menos un agente de reticulación se selecciona:

a. del grupo que comprende compuestos portadores de funciones aminas, donde dichos compuestos son portadores de funciones aminas primarias que están seleccionadas del grupo que comprende las diaminas, las poliaminas y sus mezclas o

15 b. del grupo de anhídridos de ácidos o

c. del grupo de los diácidos y los poliácidos o

d. del grupo de los alcoholes, fenoles incluidos, o

e. del grupo de los polimercaptanos y

20 f. del grupo que comprende las mezclas de por lo menos dos agentes seleccionados entre aquellos mencionados en a) a e).

8. Resinas epoxi según la reivindicación 7, caracterizadas por que, cuando el por lo menos un agente de reticulación es un compuesto portador de agrupaciones N-H, pertenecientes a las funciones aminas primarias o secundarias, la relación del número de agrupaciones N-H al número de agrupaciones epoxi es igual a la unidad.

25 9. Resinas epoxi según la reivindicación 7, caracterizadas por que, cuando el por lo menos un agente de reticulación es un anhídrido de ácido, la relación del número de agrupaciones de anhídrido de ácido al número de agrupaciones epoxi es igual a la unidad.

10. Procedimiento de formulación de resinas epoxi que comprende la mezcla:

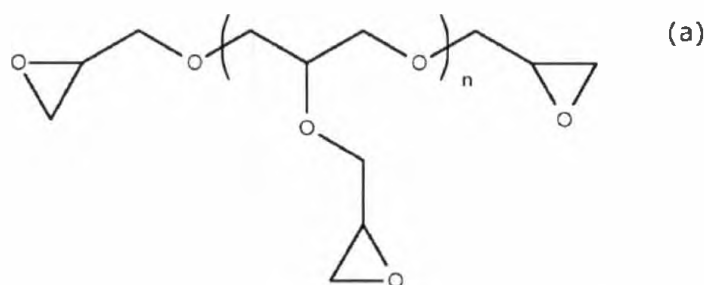
- por lo menos un reactivo de origen no biológico no polimérico y portadores de por lo menos 3 funciones epoxi terminales (CR_x),

30 - por lo menos un derivado lipídico epoxi de origen biológico y

- por lo menos un agente de reticulación,

manteniendo constante la relación entre el número de funciones reactivas del agente de reticulación y el número de funciones epoxi independientemente de la constitución de la mezcla, con la condición de que:

dicho reactivo no de origen biológico, no polimérico no sea un compuesto que tenga la fórmula (a) siguiente:



35

en la que n es un número entero comprendido entre 1 y 20.

11. Procedimiento de preparación de resinas epoxi según la reivindicación 10, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- a. mezclar uno o varios derivados lipídicos epoxi de origen biológico,
- b. añadir el correactivo, después proceder a una agitación para obtener una mezcla epoxi homogénea,
- c. añadir el agente de reticulación a dicha mezcla, y seguidamente proceder a una nueva agitación, dejar reaccionar la resina.

- 5 12. Uso de las resinas epoxi según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en las piezas compuestas para la construcción mecánica o para edificios y en las piezas de estructura para la construcción, el transporte, la industria aeroespacial, la industria náutica, los entretenimientos y los deportes.
- 13. Uso de resinas epoxi según la reivindicación 12, caracterizado por que se trata de aplicaciones referentes a piezas estructurales expuestas a la fatiga o piezas sometidas a variaciones térmicas.
- 10 14. Uso de resinas epoxi según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como adhesivos, de preferencia, como adhesivos estructurales o como revestimientos de superficie.

FIGURA 1

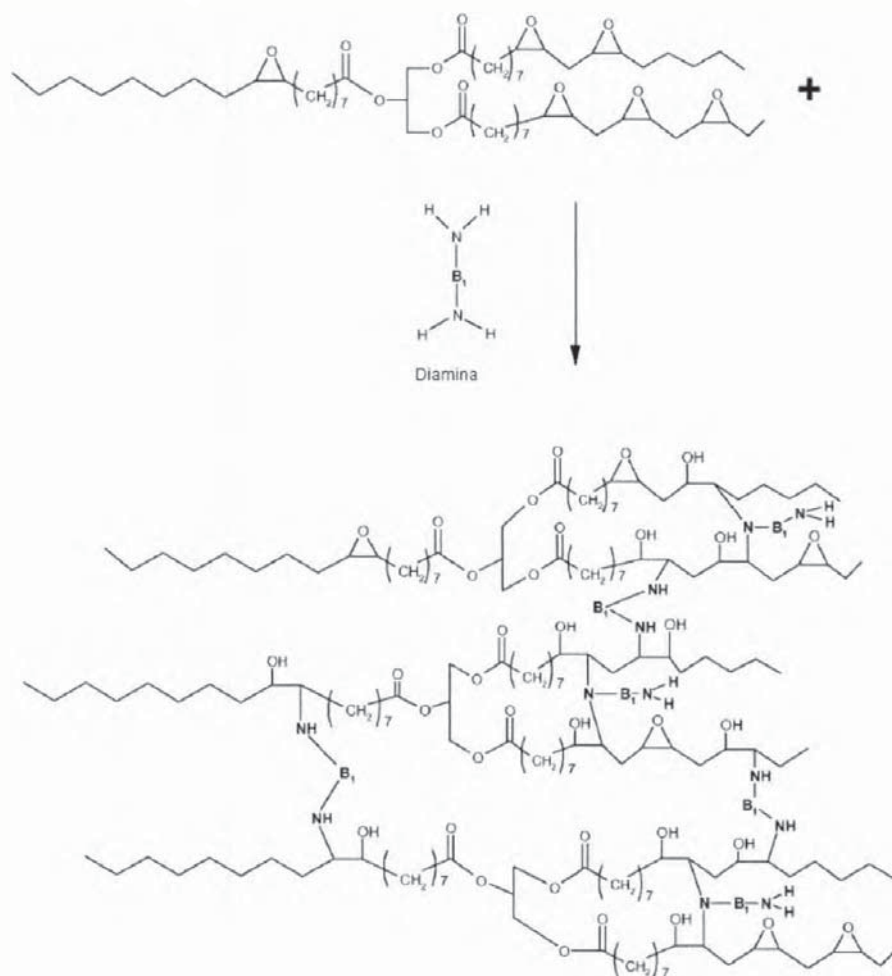


FIGURA 2

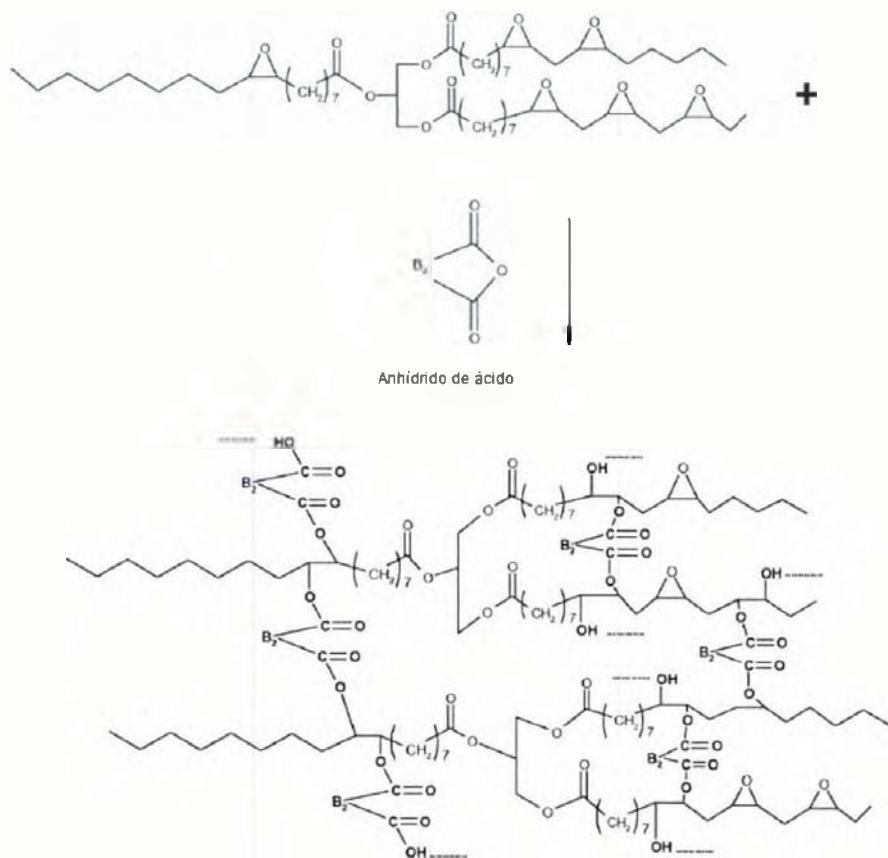


FIGURA 3

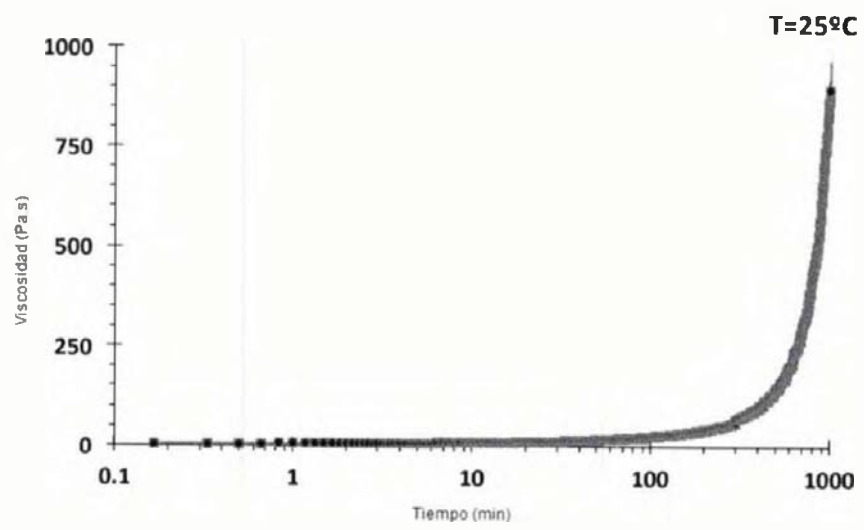


FIGURA 4

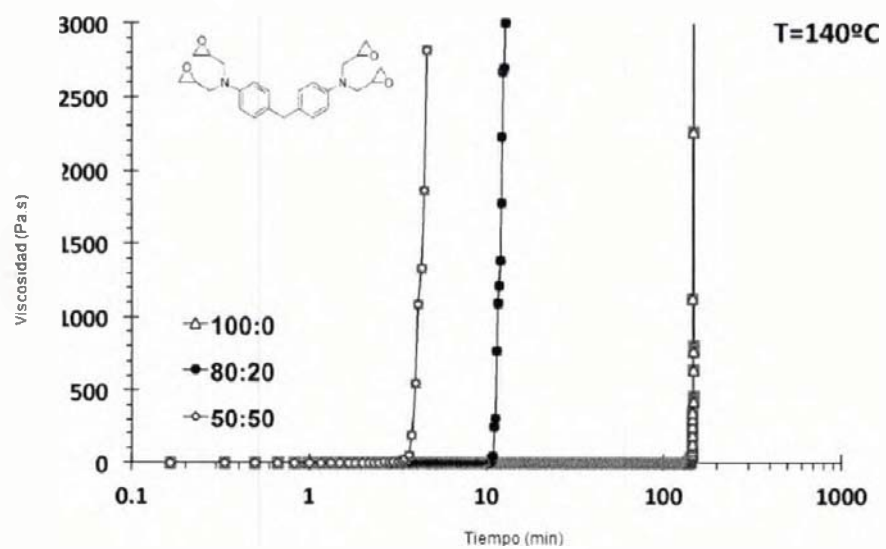


FIGURA 5

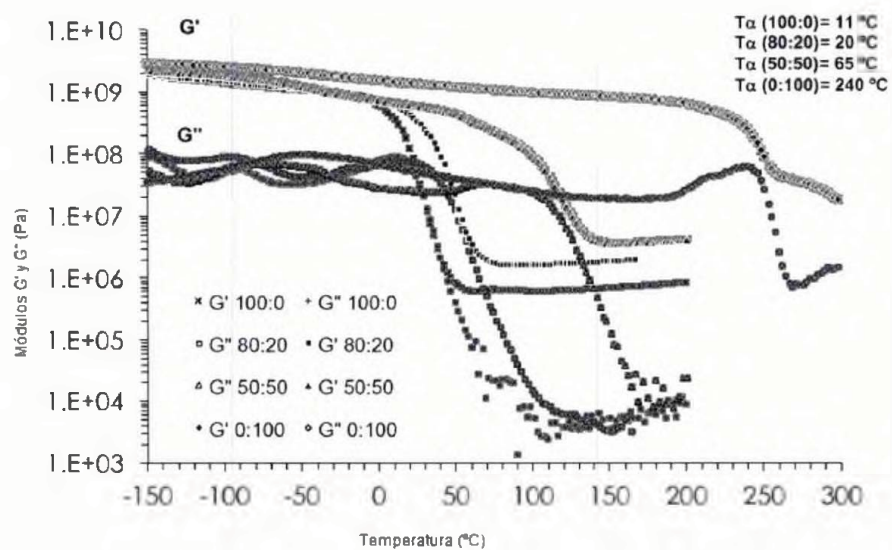


FIGURA 6

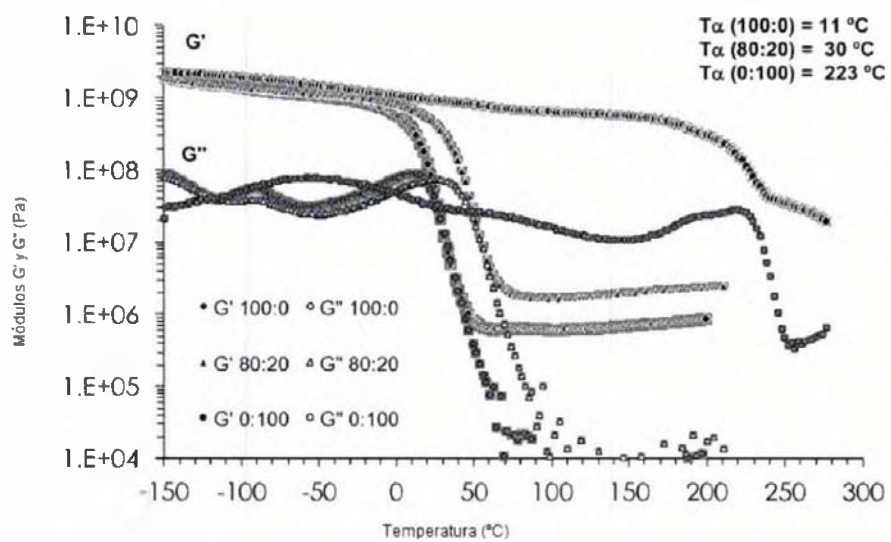


FIGURA 7

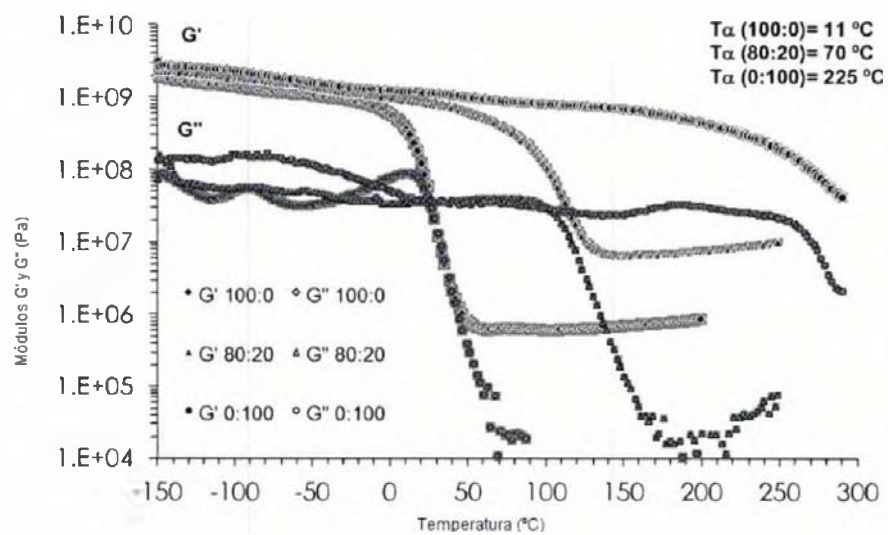


FIGURA 8

